

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/056488 A1

(51) 国際特許分類: C03C 17/30, 17/34, C09D 185/00

(ITAKURA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017446

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

(74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-411615

2003 年 12 月 10 日 (10.12.2003) JP

特願 2004-300997

2004 年 10 月 15 日 (15.10.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平野敏裕 (HIRANO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 弘津透 (HIROTSU, Toru) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 村田昇 (MURATA, Noboru) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 晝河雅浩 (HIRUKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大石町 1 5 1 0 番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内 Mie (JP). 板倉伸行

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GLASS SUBSTRATE HAVING PRIMER LAYER FORMED THEREON AND ANTI-FOGGING ARTICLE

(54) 発明の名称: プライマー層が形成されたガラス基材及び防曇性物品

(57) Abstract: A glass substrate, characterized in that it has a primer layer formed thereon comprising a hydrolyzate of a hydrolyzable silicon compound having an alkylene group and a hydrolyzate of a hydrolyzable zirconium compound or a hydrolyzable titanium compound, wherein in the above primer layer, zirconium is present in an amount by weight being 0.0002 to 0.0025 times that of silicon, or titanium is present in an amount by weight being 0.0005 to 0.0045 times that of silicon; and an anti-fogging article which comprises said glass substrate and, formed on the primer layer thereof, a resin coating film exhibiting water-absorptive property and/or hydrophilic property.

(57) 要約: 本発明は、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物又は加水分解性チタニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されていて、前記プライマー層において、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で 0.0002 倍量以上 0.0025 倍量以下、又はチタニウムがケイ素に対して重量比で 0.0005 倍量以上 0.0045 倍量以下であることを特徴とするガラス基材に関する。さらに、本発明は、該ガラス基材のプライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成された防曇性物品に関する。

WO 2005/056488 A1

## 明 細 書

プライマー層が形成されたガラス基材及び防曇性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品の耐アルカリ性を向上させる技術に関する。

発明の背景

[0002] ガラス基材表面などの接着性の乏しい表面に接着剤層、樹脂被膜等を形成するために、シランカップリング剤等でプライマー層を形成するガラス基材の表面改質が行われてきた(特許文献1)。プライマー層を形成するガラス基材の表面改質に関する技術として、特許文献2では、ガラス基材、及び樹脂層からなる成形体の耐久性を向上させるために、ケイ素、アルミニウム、又はチタンを含む化合物を単独又は二以上の混合物を用いて、基材表面にプライマー層を形成するガラス基材表面の改質方法を開示している。又、特許文献3では、ガラス基材にウレタン樹脂膜を形成するために、アミノシラン系プライマーをガラス基材に予め塗布することを推奨している。

[0003] 上記の如く、ガラス基材表面に接着剤層、樹脂被膜を形成するために該基材表面に、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物、いわゆるシランカップリング剤によってプライマー層を形成し、ガラス基材表面を改質することが通常行われてきた。

[0004] しかしながら、近年、吸水性及び／又は親水性を呈する被膜を用いてガラス、鏡等の防曇技術が実用化され、そして、さらなる高性能な防曇性を求め、吸水性及び／又は親水性が付与されたウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂等を用いた防曇ガラス、防曇鏡が開発されている。吸水性及び／又は親水性を呈する被膜が形成された防曇ガラス、及び防曇鏡は、着色剤、生活水、雨水、リンス等により汚染されやすく、洗面化粧台や浴室で使用した場合には、この問題は特に顕著となる。そして、この汚染を除去する方法として、特許文献4及び5は、アルカリ性の溶液で被膜を洗浄する方法を開示している。

特許文献1:特開平5-339032号公報

特許文献2:特開平11-158648号公報

特許文献3:特開2001-192242号公報

特許文献4:特開2000-107709号公報

特許文献5:特開2000-308860号公報

### 発明の概要

- [0005] 樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品をアルカリ性の溶液(特にpH値が10乃至14の溶液)で洗浄した場合、被膜が剥離する等の不具合が生じやすくなる。この現象は、樹脂被膜が吸水性を呈するものの場合、特に顕著となる。防曇性物品を長期使用せしめるためには、耐アルカリ洗浄性を向上させる必要がある。従って、本発明の目的は、防曇性物品の耐アルカリ洗浄性を向上させることである。
- [0006] 本発明に依れば、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物又は加水分解性チタニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材であり、前記プライマー層において、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で0.0002倍量以上0.0025倍量以下、又はチタニウムがケイ素に対して重量比で0.0005倍量以上0.0045倍量以下であることを特徴とするガラス基材が提供される。
- [0007] 本発明に依れば、上記ガラス基材のプライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成された防曇性物品が提供される。
- [0008] 本発明に依れば、上記の防曇性物品を洗浄する方法において、アルカリ性の溶液を用いることを特徴とする洗浄方法が提供される。
- [0009] 本発明に依れば、上記プライマー層を得るための塗布液であり、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物及び／又は加水分解物、及び加水分解性ジルコニウム化合物及び／又は加水分解物、又は加水分解性チタニウム化合物及び／又は加水分解物を有し、pH値が2以下であることを特徴とする塗布液が提供される。

### 詳細な説明

- [0010] 本発明者は、樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品をアルカリ性の溶液により洗浄した場合、樹脂被膜が剥離する等の不具合の原因について、鋭意探求したところ、アルカリ性の溶液が樹脂被膜とプライマー層の界面に達することによ

って、その界面で剥離が生じていることを見出した。尚、本発明でプライマー層とは、ガラス基材表面と樹脂被膜との接着性を向上させるために形成される層であり、その厚みは、例えば、1nm乃至10nm程度のものを指す。

[0011] 本発明の防曇性物品は耐アルカリ洗浄性に優れている。前記ジルコニウムとケイ素の比率、又は前記チタニウムとケイ素の比率は、耐アルカリ洗浄性を検討して、見出されたものであり、ジルコニウムがケイ素に対して、0.0002倍量未満、及び0.0025倍量超、又はチタニウムがケイ素に対して、0.0005倍量未満、及び0.0045倍量超では、耐アルカリ洗浄性に乏しくなる。

[0012] 前記ケイ素化合物、及び前記ジルコニウム化合物の加水分解反応、及び重縮合反応を促進させ、プライマー層と基材との密着性を良くするためには、前記塗布液(溶液)のpH値を2以下とする必要がある。溶液のpHを中性域とすると、重縮合反応が遅いので好ましくない。溶液のpHを塩基性域とすると、前記ケイ素化合物、及び前記ジルコニウム化合物の反応物は粒子状となり、プライマー層を形成することが困難となる。

[0013] 尚、本発明での加水分解生成物とは、加水分解性化合物の重縮合反応が促進された状態乃至重縮合反応が終了した状態のものである。又、加水分解物とは、重縮合反応が初期の状態(モノマー、ダイマー、トリマー等の状態)乃至オリゴマーの状態のものである。

[0014] 本発明のプライマー層上に樹脂被膜が形成された防曇性物品は耐アルカリ性に優れたものとなる。樹脂被膜が、吸水性及び／又は親水性を呈する場合、得られる防曇ガラス、防曇鏡等の防曇性物品は、アルカリ性の溶液を接触させても、被膜の剥離が生じ難くなり、被膜の洗浄を行いやすく、防曇性物品の長期使用に奏功する。

[0015] 上記の塗布液に含有されるアルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物には、モノメチルシラノール、ジメチルシラノール、トリメチルシラノール、シラノール(テトラハイドロキシシラン)、モノエチルシラノール、ジエチルシラノール、トリエチルシラノール、モノプロピルシラノール、ジプロピルシラノール、トリプロピルシラノール、トリイソプロピルシラノール、ジフェニルシランジオール、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエト

キシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。

[0016] 加水分解性ジルコニウム化合物には、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、アルコキシド化合物等を使用でき、中でも溶液のpHを2以下に調整しやすいオキシ塩化ジルコニウムを使用することが好ましい。

[0017] そして、加水分解性チタニウム化合物には、オキシ塩化チタニウム、硝酸チタニウム、酢酸チタニウム、アルコキシド化合物等を使用でき、中でも溶液のpHを2以下に調整しやすいオキシ塩化チタニウムを使用することが好ましい。

[0018] 上記ケイ素化合物及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物を溶媒に希釈又は溶解させ、ガラス基材表面に塗布するための溶液を調整する。該溶媒には、アルコール類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、又は、パラフィン系炭化水素や芳香族炭化水素の一般有機溶剤、例えばn-ヘキサン、トルエン、クロロベンゼン等、又はこれらの混合物を使用することができる。

[0019] 塗布液のpHを調整するために、塩酸、硝酸、酢酸の酸を導入してもよく、ケイ素化合物、及びジルコニウム化合物の加水分解反応を促進させるために少量の水を導入してもよい。又、プライマー層を効率的に形成させるために、ケイ素化合物及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の総量を、溶媒に対して、1.0重量%乃至1.4重量%とすることが好ましい。

[0020] 上記塗布液をガラス基材表面に塗布する方法としては、スプレーコート法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、刷毛塗り、ディップコート法等の公知手段を使用することができる。

[0021] 本発明でのガラス基材には、自動車用、建築用、産業用ガラス等に通常用いられている板ガラスを使用でき、フロート法、デュプレックス法、ロールアウト法等で得られるもので、製法は特に問わない。ガラス種としては、クリアをはじめグリーン、ブロンズ等の各種着色ガラスやUV、IRカットガラス、電磁遮蔽ガラス等の各種機能性ガラス、網入りガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス等防火ガラスに供し得るガラス、強化ガラスやそれに類するガラス、合わせガラスのほか複層ガラス等、銀引き法、あるいは

真空成膜法により作製された鏡、さらには平板、曲げ板等各種ガラス製品を使用できる。板厚は特に制限されないが、1.0mm以上10mm以下が好ましく、車両用途としては1.0mm以上5.0mm以下が好ましい。

[0022] 又、樹脂被膜には、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート等を使用できる。又、可視光透過性を有し、吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂として、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリビニルアルコールを好適に使用できる。

[0023] その中でも、吸水性を有する樹脂としては、イソシアネート化合物と、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、オキシエチレン／オキシプロピレンの共重合体ポリオール等のオキシアルキレン鎖を有するポリオール、カプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリエステルポリオール、短鎖ポリオール等のポリオールとを反応させて得られるウレタン樹脂が好ましい。

[0024] 又、吸水性と親水性を有する樹脂としては、上記化学種に、界面活性剤、特に、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を加えて得られるウレタン樹脂が特に好ましい。

[0025] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[0026] 実施例1

アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物である $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(LS-3150、信越シリコン社製)を、90重量%のエタノールと10重量%のイソプロピルアルコールからなる変性アルコール(エキネン F-1、キシダ化学社製)で1重量%となるように調製し、溶液を得た。該溶液に加水分解性ジルコニウム化合物であるオキシ塩化ジルコニウム8水和物を、前記ケイ素化合物のケイ素量に対し、前記ジルコニウム化合物のジルコニウム量が、重量比で0.0008倍量となるように添加し、pH値が1.5であるプライマー層を得るための塗布液を得た。

[0027] 該溶液を吸収したセルロース繊維からなるワイパー(商品名「ベンコット」、型式M-1、50mm×50mm、小津産業製)で、フロートガラス基材表面を払拭することで該溶液を塗布し、室温状態にて乾燥後、水道水を用いてワイパーで膜表面を水洗するこ

とで、プライマー層が形成されたガラス基材を得た。

- [0028] 該ガラス基材表面のプライマー層上に、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を有する溶液(商品名「VISGARD」A成分、Film Specialties社製)、ポリカプロラクトンジオール(商品名「プラクセルL212AL」ダイセル化学工業製)、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール、短鎖ポリオールであるグリセリンエトキシド(商品名「GE200」三洋化成製)、及びヘキサメチレンジイソシアネートのビューレットタイプポリイソシアネート(商品名「N3200」住友バイエルウレタン製)を、膜を形成する成分が重量比で、30:5:5:5:55となるように調整した溶液を、バーコート法で塗布した。
- [0029] 該物品を150℃で30分間加熱乾燥することで、吸水性及び親水性を呈する樹脂被膜が形成されたガラス基材からなる防曇性物品を得た。該防曇性物品の樹脂被膜の膜厚は20  $\mu$  m、吸水率は、15%、そして、樹脂被膜への水滴の接触角は、25度であった。
- [0030] 樹脂被膜の吸水率は、湿度50%、温度55℃の環境で防曇性物品を12時間保持後、同湿度にて温度25℃の環境で12時間保持したときの防曇鏡の重量を(a)とし、被膜に43℃飽和水蒸気を5分間接触させ、その後、すぐに被膜表面の水膜を払拭後に防曇鏡の重量(b)とし、 $[b-a] / [a - (\text{鏡本体の重量})] \times 100(\%)$ の計算式で求められたものである。又、樹脂被膜の水滴の接触角は、JIS R 3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して測定されたもので、100mm角に切断した防曇性物品を、湿度50%、温度55℃の環境で12時間保持後、同湿度にて温度25℃の環境で12時間保持することで、被膜が吸水されていない状態とした。水平状態の被膜面に協和界面化学製接触角計(CA-2型)に設置し、被膜上に2  $\mu$  lの水を滴下させて、水滴の接触角を測定し得られたものである。
- [0031] 得られた防曇性物品を、アルカリ性の溶液として、pH値が13のカビ取り用洗浄剤(商品名「カビキラー」、ジョンソン社製)を染み込ませたセルローズ繊維からなるワイパー(商品名「ベンコット」、型式M-1、50mm×50mm、小津産業製)を接触させ、アルカリ性の溶液が蒸発しないように防曇性物品を密閉し、48時間保持した。その後、接触させた部分を水洗した。該試験をアルカリ洗浄試験とする。該試験後、外観を評価したところ、異常がなかった。

[0032] 前記アルカリ洗浄試験後に、アルカリ洗浄試験部に呼気をかけて曇りが発生しなかった。又、43℃の飽和水蒸気を被膜に3分間曝し、室温(23℃、湿度63%)に取り出し後に、アルカリ洗浄部に呼気をかけても曇りが発生しなかった。

[0033] 実施例2

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.0002倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0034] 実施例3

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.002倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0035] 実施例4

加水分解性ジルコニウム化合物を硝酸ジルコニウム2水和物とした以外は、実施例3と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0036] 実施例5

樹脂被膜を得るための溶液の調製において、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を有する溶液(商品名「VISGARD」A成分、Film Specialties社製)、ポリカーボネートポリオール(商品名「PC-61」、日本ポリウレタン製)、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール、短鎖ポリオールであるグリセリンエトキシド(商品名「GE200」三洋化成製)、及びヘキサメチレンジイソシアネートのビュレットタイプポリイソシアネート(商品名「N3200」住友バイエルウレタン製)を、膜を形成する成分が重量比で、37:10:5:48となるように調整した以外は実施例1と同様の手順で防曇性部



材を得た。

[0037] 該試料での樹脂被膜は、膜厚が、 $15\mu\text{m}$ であり、実施例1と同様の手順で評価された吸水率が、25%、水滴の樹脂への接触角が20度であった。実施例1と同様の手順で、該試料のアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行ったところ、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0038] 実施例6

加水分解性ジルコニウム化合物の代りに、加水分解性チタニウム化合物であるオキシ塩化チタニウムを、前記ケイ素化合物のケイ素量に対し、前記チタニウム化合物のチタニウム量が、重量比で0.002倍量となるように添加し、塗布液のpH値を1.5とした以外は実施例1と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0039] 実施例7

ケイ素化合物のケイ素量に対し、チタニウム化合物のチタニウム量が、重量比で0.0005倍量となるように添加し、塗布液のpH値を1.5とした以外は実施例6と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0040] 実施例8

ケイ素化合物のケイ素量に対し、チタニウム化合物のチタニウム量が、重量比で0.0044倍量となるように添加し、塗布液のpH値を1.5とした以外は実施例6と同様の手順で防曇性部材を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験、及びアルカリ洗浄評価後の防曇性評価を行った。結果、アルカリ洗浄試験では、外観異常はなく、防曇性評価においても曇りは発生しなかった。

[0041] 比較例1

加水分解性ジルコニウム化合物を使用しなかった以外は、実施例1と同様の手順とした。アルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が8時間で樹脂被膜が剥離した。

## [0042] 比較例2

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.0001倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で試料を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が16時間で樹脂被膜が剥離した。

## [0043] 比較例3

加水分解性チタニウム化合物のチタニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.0004倍量となるようにした以外は、実施例6と同様の手順で試料を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が14時間で樹脂被膜が剥離した。

## [0044] 比較例4

加水分解性ジルコニウム化合物のジルコニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.003倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で試料を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が16時間で樹脂被膜が剥離した。

## [0045] 比較例5

加水分解性チタニウム化合物のチタニウム量を、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物のケイ素量に対して、重量比で0.005倍量となるようにした以外は、実施例1と同様の手順で試料を得、実施例1と同様の手順でアルカリ洗浄試験を行ったところ、接触時間が17時間で樹脂被膜が剥離した。

## 請求の範囲

- [1] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物又は加水分解性チタニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材であり、前記プライマー層において、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で0.0002倍量以上0.0025倍量以下、又はチタニウムがケイ素に対して重量比で0.0005倍量以上0.0045倍量以下であることを特徴とするガラス基材。
- [2] 前記プライマー層が約1nm乃至約10nmの厚みを有することを特徴とする請求項1記載のガラス基材。
- [3] 請求項1に記載のガラス基材のプライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成された防曇性物品。
- [4] 前記樹脂被膜の樹脂がウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール及びポリカーボネートのみから成る群から選択されることを特徴とする請求項3記載の防曇性物品。
- [5] 前記樹脂被膜の樹脂がウレタン樹脂であることを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [6] 前記樹脂被膜の樹脂が、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を含む原料から得られたウレタン樹脂であることを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [7] 防曇性物品が少なくとも吸水性を有することを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [8] 請求項3に記載の防曇性物品を洗浄する方法において、アルカリ性の溶液を用いることを特徴とする洗浄方法。
- [9] 請求項1に記載のプライマー層を得るための塗布液であり、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物及び／又は加水分解物、及び加水分解性ジルコニウム化合物及び／又は加水分解物、又は加水分解性チタニウム化合物及び／又は加水分解物を有し、pH値が2以下であることを特徴とする塗布液。
- [10] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物がモノメチルシラノール、ジメチルシ

ラノール、トリメチルシラノール、シラノール(テトラヒドロキシシラン)、モノエチルシラノール、ジエチルシラノール、トリエチルシラノール、モノプロピルシラノール、ジプロピルシラノール、トリプロピルシラノール、トリイソプロピルシラノール、ジフェニルシランジオール、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランのみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。

- [11] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物がアミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする請求項10記載の塗布液。
- [12] 加水分解性ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、及びアルコキシド化合物のみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。
- [13] 加水分解性ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウムであることを特徴とする請求項12記載の塗布液。
- [14] 加水分解性チタニウム化合物がオキシ塩化チタニウム、硝酸チタニウム、酢酸チタニウム、及びアルコキシド化合物のみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。
- [15] 加水分解性チタニウム化合物がオキシ塩化チタニウムであることを特徴とする請求項14記載の塗布液。
- [16] 請求項8記載の塗布液がさらに溶媒を含み、ケイ素化合物及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の総量が、該溶媒に対して、1.0重量%乃至1.4重量%であることを特徴とする請求項9記載の塗布液。

12  
補正書の請求の範囲

[2005年3月10日 (10. 03. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲16は  
補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

- [1] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物の加水分解生成物、及び加水分解性ジルコニウム化合物又は加水分解性チタニウム化合物の加水分解生成物からなるプライマー層が形成されたガラス基材であり、前記プライマー層において、ジルコニウムがケイ素に対して、重量比で0.0002倍量以上0.0025倍量以下、又はチタニウムがケイ素に対して重量比で0.0005倍量以上0.0045倍量以下であることを特徴とするガラス基材。
- [2] 前記プライマー層が約1nm乃至約10nmの厚みを有することを特徴とする請求項1記載のガラス基材。
- [3] 請求項1に記載のガラス基材のプライマー層上に吸水性及び／又は親水性を呈する樹脂被膜が形成された防曇性物品。
- [4] 前記樹脂被膜の樹脂がウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール及びポリカーボネートのみから成る群から選択されることを特徴とする請求項3記載の防曇性物品。
- [5] 前記樹脂被膜の樹脂がウレタン樹脂であることを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [6] 前記樹脂被膜の樹脂が、イソシアネート反応性基を有する界面活性剤を含む原料から得られたウレタン樹脂であることを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [7] 防曇性物品が少なくとも吸水性を有することを特徴とする請求項4記載の防曇性物品。
- [8] 請求項3に記載の防曇性物品を洗浄する方法において、アルカリ性の溶液を用いることを特徴とする洗浄方法。
- [9] 請求項1に記載のプライマー層を得るための塗布液であり、アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物及び／又は加水分解物、及び加水分解性ジルコニウム化合物及び／又は加水分解物、又は加水分解性チタニウム化合物及び／又は加水分解物を有し、pH値が2以下であることを特徴とする塗布液。
- [10] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物がモノメチルシラノール、ジメチルシ

ラノール、トリメチルシラノール、シラノール(テトラヒドロキシシラン)、モノエチルシラノール、ジエチルシラノール、トリエチルシラノール、モノプロピルシラノール、ジプロピルシラノール、トリプロピルシラノール、トリイソプロピルシラノール、ジフェニルシランジオール、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、及びN-フェニルー3-アミノプロピルトリメトキシシランのみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。

- [11] アルキレン基を有する加水分解性ケイ素化合物がアミノプロピルトリエトキシシランであることを特徴とする請求項10記載の塗布液。
- [12] 加水分解性ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、及びアルコキシド化合物のみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。
- [13] 加水分解性ジルコニウム化合物がオキシ塩化ジルコニウムであることを特徴とする請求項12記載の塗布液。
- [14] 加水分解性チタニウム化合物がオキシ塩化チタニウム、硝酸チタニウム、酢酸チタニウム、及びアルコキシド化合物のみから成る群から選択されることを特徴とする請求項9記載の塗布液。
- [15] 加水分解性チタニウム化合物がオキシ塩化チタニウムであることを特徴とする請求項14記載の塗布液。
- [16] (補正後)請求項9記載の塗布液がさらに溶媒を含み、ケイ素化合物及びジルコニウム化合物又はチタニウム化合物の総量が、該溶媒に対して、1.0重量%乃至1.4重量%であることを特徴とする請求項9記載の塗布液。

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 16 項の補正では、請求の範囲第 16 項の第 1 行目の「8」を「9」に変更した。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017446

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C17/30, 17/34, C09D185/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C15/00-23/00, C09D101/00-201/10, B29D9/00, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-336334 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Par. Nos. [0001], [0002], [0007], [0032], [0033] (Family: none)	1-16
A	JP 7-331173 A (Toray Industries, Inc.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claim 1; Par. Nos. [0006], [0037], [0038] (Family: none)	1-16
A	JP 11-158648 A (Kitazawa Yakuhin Kabushiki Kaisha), 15 June, 1999 (15.06.99), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0004], [0009] (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 January, 2005 (05.01.05)

Date of mailing of the international search report  
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/017446

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-308860 A (Toto Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claim 1; Par. Nos. [0004], [0012] (Family: none)	3-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C03C17/30, 17/34, C09D185/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C03C15/00-23/00, C09D101/00-201/10, B29D9/00, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-336334 A (日本板硝子株式会社) 2000. 12. 05, 段落【0001】, 【0002】, 【0007】, 【0032】, 【0033】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 7-331173 A (東レ株式会社) 1995. 12. 19, 請求項1, 段落【0006】, 【0037】, 【0038】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 11-158648 A (北沢薬品株式会社) 1999. 06. 15, 請求項1, 段落【0003】, 【0004】, 【0009】 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4 T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-308860 A (東陶機器株式会社) 2000. 11. 07, 請求項1, 段落【0004】 , 【0012】 (ファミリーなし)	3 - 8